

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064044

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl. H01B 13/00

(21)Application number : 06-200476 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
RES DEV CORP OF JAPAN
NATL RES INST FOR METALS(22)Date of filing : 25.08.1994 (72)Inventor : KOBAYASHI SHINICHI
SATO KENICHI

(54) MANUFACTURE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the manufacture of a high temperature superconductive wire material, which can manufacture an oxide superconductive wire in a bismuth system high in critical current density in a short time.

CONSTITUTION: Wire material having a filament the volume integration coefficient of which is equal to or more than 95vol% is prepared by plastically working and heattreating a silver sheath in which the powder of material capable of producing the 2223 phase of an oxide superconductor in a bismuth system as its main constituent by sintering, is filled. The wire material thus obtained is then plastically worked. The wire material thus plastically worked is then heated at the temperature of 850 to 870° C for the period of 1 to 30 minutes, it is cooled down while being annealed at temperature lower than the aforesaid temperature thereafter. By processes as mentioned above, the superconductive wire material having high J_c value can thereby be obtained with no further plastic work applied, and no further sintering treatment made.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64044

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 B 13/00

識別記号

府内整理番号

5 6 5 D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-200476

(22)出願日

平成6年(1994)8月25日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74)上記1名の代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)
)

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(74)上記2名の代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)
)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温超電導線材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来の方法よりも、より短時間で高い臨界電流密度を有するビスマス系酸化物超電導線を製造できる方法を提供する。

【構成】 焼結によりビスマス系酸化物超電導体の22.23相を主成分として生成し得る材料の粉末が充填された銀シースに塑性加工および熱処理を施すことにより、22.23相の体積分率が95%以上であるフィラメントを有する線材を調製する。得られた線材に塑性加工を施す。塑性加工された線材を850~870°Cの温度で1~30分間加熱した後、引続きそれより低い温度でアニールしながら冷却していく。このような工程により、さらに塑性加工および焼結処理を施すことなく、高いJcを有する超電導線材が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分とするフィラメントを有する高温超電導線材の製造方法であって、

焼結によりビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分として生成し得る材料の粉末が充填された金属シースに塑性加工および熱処理を施すことにより、ビスマス系酸化物超電導体の2223相の体積分率が95%以上であるフィラメントを有する線材を調製する工程と、

調製された線材に塑性加工を施す工程と、

塑性加工された線材を850～870℃の温度で1～3

0分間加熱した後、ひき続きそれより低い温度でアニールしながら冷却していく工程とを備え、

さらに塑性加工および焼結処理を施すことなく、冷却された線材を最終製品として供することを特徴とする、高温超電導線材の製造方法。

【請求項2】 ビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分とするフィラメントを有する高温超電導線材の製造方法であって、

焼結によりビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分として生成し得る材料の粉末が充填された金属シースに塑性加工および熱処理を施すことにより、ビスマス系酸化物超電導体の2223相の体積分率が95%以上であるフィラメントを有する線材を調製する工程と、

調製された線材に塑性加工を施す工程と、

塑性加工された線材を850～870℃の温度で1～30分間加熱する工程と、

前記加熱温度から820℃まで、2℃/時間～60℃/時間の範囲におけるほぼ一定の温度勾配で、線材を冷却する工程と、

前記820℃から800℃まで、2℃/時間～80℃/時間の範囲における温度勾配で線材を冷却する工程と、前記800℃から室温まで、8℃/時間より大きい温度勾配で、線材を冷却する工程とを備え、

さらに塑性加工および焼結処理を施すことなく、冷却された線材を最終製品として供することを特徴とする、高温超電導線材の製造方法。

【請求項3】 ビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分とするフィラメントを有する高温超電導線材の製造方法であって、

焼結によりビスマス系酸化物超電導体の2223相を主成分として生成し得る材料の粉末が充填された金属シースに塑性加工および熱処理を施すことにより、ビスマス系酸化物超電導体の2223相の体積分率が95%以上であるフィラメントを有する線材を調製する工程と、

調製された線材に塑性加工を施す工程と、

塑性加工された線材を850～870℃の温度で1～3

0分間加熱する工程と、

前記加熱温度から840～800℃の温度まで、60℃/時間以上の温度勾配で線材を冷却する工程と、

前記840～800℃の温度で、5～60時間線材を保持する工程と、

前記保持の後、8℃/時間より大きい温度勾配で線材を冷却する工程とを備え、

さらに塑性加工および焼結処理を施すことなく、冷却された線材を最終製品として供することを特徴とする、高温超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビスマス系酸化物超電導体からなるフィラメントを有する線材の製造方法に関する、特に、液体窒素温度でより高い臨界電流密度(Jc)を有する線材をより短時間で製造することができる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Bi系酸化物超電導材料を用いた線材を製造する方法の1つとして、実用化に最も適した方法として考えられているパウダー・イン・チューブ法がある。この方法では、まず、超電導体またはその原料の粉末を金属(銀)シースに充填し、圧延加工を含む塑性加工を施してテープ形状の線材を得る。得られたテープ形状の線材は、酸化物超電導体の焼結のため熱処理される。

熱処理の後、線材は再び圧延加工され、次いで再度熱処理される。このように圧延加工および熱処理を繰り返すことによって、比較的高い臨界電流密度(Jc)を有する線材を得ることができる。このプロセスにおいて、熱処理はそれぞれ数十時間行なわれる。

【0003】パウダー・イン・チューブ法の改良法として、Appl. Phys. Lett. 60 (23), 8 June 1992, 2929-2931は、次のような熱処理のスキームを報告している。超電導材料の粉末が充填された銀シースを塑性加工して得られたテープ線は、まず830～839℃で70時間熱処理される(第1の熱処理)。次に線材は、1軸方向にプレスされた後、860℃±3℃で20～30分間溶融プロセスに供され、続いて838℃で60時間アニールされる(第2の熱処理)。線材

は、200℃/時間で室温まで冷却された後、1GPaで1軸方向にプレスされ、838℃で80～100時間熱処理される(第3の熱処理)。同文献は、860℃±3℃での溶融プロセスをとることによって、最終的に得られる線材のJcを向上させることができると報告している。このスキームでは、最初の熱処理により2223相が形成され、第2の熱処理によってそれが2212相と不純物相に分解され、第3の熱処理によって2223相が再生されると見られている。このため、この方法は、high-Tc phase formation-decomposition-recovery (PFDR) プロセスと呼ばれる。

る。圧延加工またはプレス加工の後、テープ形状の線材は、酸化物超電導体を焼結するため熱処理される。多芯線を製造する場合、伸線加工の後得られた複数の線材が1本の金属チューブ内に合わされ、さらに塑性加工に供される。塑性加工の後得られた線材は、たとえば830～850°C好ましくは840～850°Cの温度で30～70時間、好ましくは40～60時間熱処理される。この熱処理により、Bi系2223相を生成させることができる。本発明では、以上のプロセスによって、Bi系2223相のフィラメントに占める割合(体積分率)が95%以上である線材を作製する。95%以上の2223相を得るために、たとえば、シースに充填する粉末の粒径を1μm以下にすることが好ましい。

【0013】以上のプロセスによって製造されたテープ状超電導線のフィラメントは、テープの長手方向にわたってほぼ均一な超電導相を有し、超電導相のc軸は、テープの厚み方向にほぼ平行に配向している。また、フィラメントにおける結晶粒は、テープの長手方向に延びるフレーク状であり、結晶粒同士は強く結合している。フレーク状の結晶粒は、テープ線の厚み方向に積層される。

【0014】本発明において、重要な特徴の1つは、2223相の割合が95%以上である線材を850～870°Cにおける短時間の熱処理に供することである。本発明者は、この割合が95%未満であれば、高いJcを有する超電導線材を最終的に得られないを見出した。体積分率は、X線回折により次のように求めることができる。線材におけるフィラメントをX線回折で分析し、Bi系2223相の(0010)ピーク強度(以下I₂₂₂₃とする)と、2212層の(008)ピーク強度(以下I₂₂₁₂とする)をそれぞれ求める。そして以下の式に従って体積分率が求められる。

【0015】

$$【数2】 Bi\text{系}2223\text{相の体積分率} = \{ I_{2223} / (I_{2223} + I_{2212}) \} \times 100\%$$

上述したプロセスにおいて、2223相が95%以上の線材を得ることができるが、本発明では、必要に応じて2223相の体積分率を測定し、2223相が95%以上であるかどうか確認してもよい。

【0016】830～850°Cで数十時間熱処理された線材は、冷却され、塑性加工(圧延またはプレス加工)に供される。次いで線材は、850～870°C、1～30分間の部分溶融ステップに供される。部分溶融ステップは、酸化物超電導体の焼結密度を上げ高いJcを有するフィラメントを生成させるため用いられる。部分溶融ステップにおける温度が870°Cを超えると、2223相の分解が進み、線材のJcは低下する。一方、温度が850°Cより低いとき、焼結密度を上げることができず、Jcの上昇は望めない。また、保持時間は1～30分であり、これより短くても長くてもより高いJcを得

ることができなくなってくる。部分溶融工程は、大気圧に限らず、減圧下または加圧下においても行なうことができる。また部分溶融工程の雰囲気における酸素分圧は任意である。一方、830～850°Cでの熱処理は、通常の方法に従い酸素を含む雰囲気(酸素および窒素を含む雰囲気)で行なうことが好ましい。

【0017】本発明のもう1つの重要な特徴は、850～870°Cの加熱の後の降温過程である。この降温過程において、アニールを行ないながらの温度制御を行なうことで、従来必要であったさらなる塑性加工および熱処理を行なわなくとも、高いJcを有する線材を得ることができるようになった。本発明では、たとえば以下に示す2種類の降温過程を好ましく用いることができる。1つの過程では、850～870°Cの加熱温度から、820°Cまで2°C/時間～60°C/時間の範囲におけるほど一定の温度勾配で線材を冷却し、引続き820°Cから800°Cまで2°C/時間～80°C/時間の範囲における温度勾配で冷却し、続いて800°Cから室温まで8°C/時間より大きな温度勾配で、たとえば10～200°C/時間間、好ましくは50～150°C/時間、より好ましくは60～100°C/時間の温度勾配で冷却する。もう1つの過程では、850～870°Cの加熱温度から840°C～800°Cまで60°C/時間以上の温度勾配、たとえば60°C～200°C/時間、好ましくは80°C/時間～160°C/時間の温度勾配で冷却した後、800°C～840°Cの温度で5～60時間保持し、引続き8°C/時間より大きい温度勾配、たとえば10～200°C/時間、より好ましくは50～150°C/時間、より好ましくは60～100°C/時間の温度勾配で冷却する。これらの降温過程により、従来よりも短時間で高Jcの線材を得られるようになった。

【0018】

【発明の作用効果】超電導線材の製造において、焼結および塑性加工を繰り返す場合、初期の焼結は超電導相の形成に主に寄与し、後期の焼結は配向性が改善された結晶粒同士の結合の強化に主に寄与していると考えられる。一方、複数の焼結工程の間に行なわれる塑性加工は、結晶の配向性を機械的に改善する目的で行なわれる。したがって、初期の焼結で超電導相が十分に生成しておれば、後期の焼結では粒界の改善のみを効果的に行なえば、高いJcの線材が得られると考えられた。

【0019】図1は、超電導線材におけるBi系2223相の体積分率と、77.3KにおけるJcとの関係を示している。図に示すとおり、95%の割合を境にして、Jcが急激に上昇することがわかる。一方、2223相が95%未満であると、線材のJcは低く抑えられる。

【0020】本発明では、初期の焼結工程で2223相をフィラメントにおいて95%以上生成させ、高Jcの線材を得るのに十分な条件を整えている。そして、線材

を塑性加工した後、850°C～870°Cの温度で短時間熱処理することにより、焼結密度を高めている。次に、適切な降温条件を設定することにより、2223相結晶粒界の均一性を向上させ、高Jcの線材をもたらしている。

【0021】本発明によれば、降温過程の後、さらに塑性加工および焼結工程を行なう必要はない。したがって、本発明は従来より短時間で高Jcを有する線材を作製することができる。

【0022】

【実施例】

実施例1

Bi₂O₃、PbO、CaCO₃、SrCO₃、CuOを用いてBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.82:0.31:1.89:1.99:3.02(原子比)の組成比の粉末を調製した。この粉末に熱処理を施し、粉碎を行なった後、主に2212相と非超電導相からなる粉末を得た。得られた粉末を、外径12.5mm、内径8.55mmの銀パイプに充填した。粉末を充填したパイプについて伸線加工を施し、直径1mmの単芯線材を得た。このようにして得られた線材61本を、外径12.0mm、内径9.0mmの銀パイプに詰め、伸線加工を施し、直径1mmの線材を得た後、さらに一次圧延を施して、厚さ0.2mm、幅3mmの多芯テープ線を作製した。

【0023】得られた多芯テープ線材を4cmごとに複数に分割した。得られたセグメントに、最初の焼結として、845°Cで50時間の熱処理を行なった。X線回折法によりフィラメントにおけるBi系2223相の体積分率が95%以上であることを確認した。室温まで冷却された線材に二次圧延を施して、厚さ0.18mmとした。圧延された線材を860°Cにおいて1～60分の範囲で表1に示すように保持時間を変えて加熱した後、820°Cまで5時間で降温し、さらに室温まで80°C/時間で降温した。熱処理の結果、860°Cでの保持時間1～30分において、77.3KのJcが30,000～36,000A/cm²と、高いJc値を有する超電導線材が得られた。

【0024】

【表1】

| 保持時間(min) | Jc(A/cm ²) |
|-----------|------------------------|
| 1 | 30,000 |
| 5 | 32,000 |
| 10 | 35,000 |
| 20 | 36,000 |
| 30 | 33,000 |
| 40 | 29,000 |
| 60 | 27,000 |

8
【0025】実施例2

実施例1と同様にして得られた銀シース多芯線材に、845°C、50時間の一次焼結を施した。次に、室温まで冷却された線材に圧延加工を施した。圧延された線材を860°Cで20分間保持した後、それぞれ以下の表2に示すような16通りのスキームで、すなわち840～780°Cまで1～30時間で降温し、その後、室温まで80°C/時間で降温した。降温の後得られた線材のJcを表3に示す。1～20時間で800～830°Cまで降温させることにより、77.3Kで30,000～35,000A/cm²の高いJcが得られた。

【0026】

【表2】a:840°Cまで1時間で降温(20°C/時間)

b:820°Cまで1時間で降温(40°C/時間)

c:800°Cまで1時間で降温(60°C/時間)

d:780°Cまで1時間で降温(80°C/時間)

e:840°Cまで10時間で降温(2°C/時間)

f:820°Cまで10時間で降温(4°C/時間)

g:800°Cまで10時間で降温(6°C/時間)

h:780°Cまで10時間で降温(8°C/時間)

i:840°Cまで20時間で降温(1°C/時間)

j:820°Cまで20時間で降温(2°C/時間)

k:800°Cまで20時間で降温(3°C/時間)

l:780°Cまで20時間で降温(4°C/時間)

m:840°Cまで30時間で降温(0.67°C/時間)

n:820°Cまで30時間で降温(1.33°C/時間)

o:800°Cまで30時間で降温(2°C/時間)

p:780°Cまで30時間で降温(2.67°C/時間)

【0027】

【表3】

| 温度(°C) | Jc(A/cm ²) | | | |
|--------|------------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 10 | 20 | 30 |
| 840 | 29,000 | 27,000 | 26,000 | 24,000 |
| 820 | 33,000 | 35,000 | 32,000 | 29,000 |
| 800 | 33,000 | 34,000 | 35,000 | 30,000 |
| 780 | 29,000 | 28,000 | 26,000 | 23,000 |

【0028】実施例1と実施例2における降温過程を図2に示す。図において線a～pは実施例2の降温過程、線qは実施例1の降温過程である。実線は比較的高いJcが得られた過程、点線は相対的に低いJcが得られた過程を示している。図を参照して、まず、860°Cから降温するにあたり、2°C/時間～60°C/時間の温度勾配で降温させることが好ましい。たとえば、線i(1°C/時間)、m(0.67°C/時間)、n(1.33°C/時間)のように温度勾配が緩やかであると、高いJcが得られなくなる。一方、線d(80°C/時間)のように温度勾配が急になつても、高いJcが得られなくなる。また、860°Cから820°Cまでは、ほぼ一定の温度勾配

配で降温することが好ましい。たとえば、840°Cで温度勾配を変え急冷すると（線aおよびe参照）、高いJcが得られなくなる。したがって、860°Cから820°Cまでは、2°C/時間～60°C/時間の範囲においてほぼ一定の温度勾配で冷却することが望ましい。次に、820°Cから800°Cまでは、2°C/時間（線o）～80°C/時間（線b、f、j、q）の温度勾配で冷却することが望ましい。一方、800°Cからは、急冷することが望ましい。たとえば、線h、l、pのように、800°Cから8°C～2.67°C/時間でゆっくり降温させると、高いJcが得られなくなる。したがって、800°Cからは、8°C/時間を超える温度勾配、たとえば60～200°C/時間で冷却することが好ましい。

【0029】実施例3

実施例1と同様にして得られた銀シース多芯線材に、845°C、50時間の一次焼結を施した。次に、室温まで冷却された線材を圧延加工した。圧延した線材を860°Cで20分間保持し、部分溶融工程を行なった後、10分間で840°Cまで降温し、表4に示すように1～70時間それぞれ保持した。保持の後、室温まで80°C/時間で降温した。その結果、保持時間5～60時間において、77.3Kで高いJcが得られた。表4に、保持時間とJcの関係を示す。また、図3に、それぞれ用いら

れた冷却工程を示す。ただし、冷却速度は60～200°C/時間であることが好ましい。

【0030】

【表4】

| No. | 保持時間 (h) | Jc (A/cm ²) |
|-----|----------|-------------------------|
| r | 1 | 29,000 |
| s | 5 | 34,000 |
| t | 10 | 35,000 |
| u | 20 | 36,000 |
| v | 30 | 38,000 |
| w | 40 | 35,000 |
| x | 50 | 35,000 |
| y | 60 | 33,000 |
| z | 70 | 29,000 |

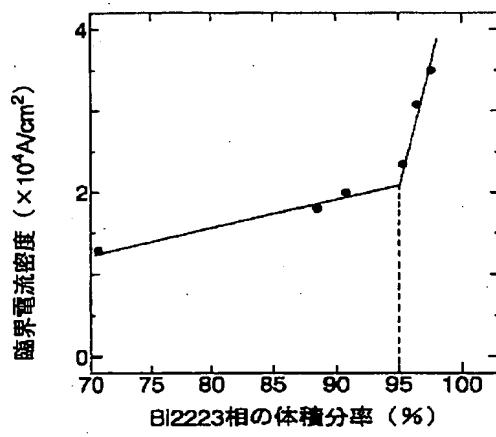
【図面の簡単な説明】

【図1】Bi系2223相の体積分率と77.3KにおけるJcの関係を示す図である。

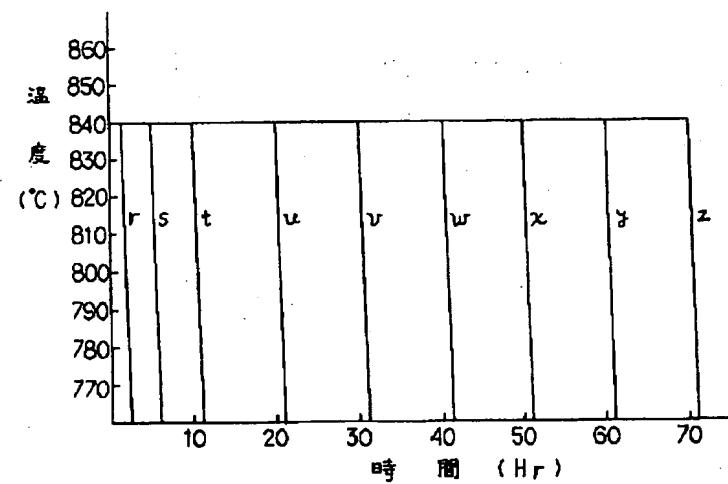
【図2】実施例1および2で行なった降温スキームを示す図である。

【図3】実施例3で行なった降温スキームを示す図である。

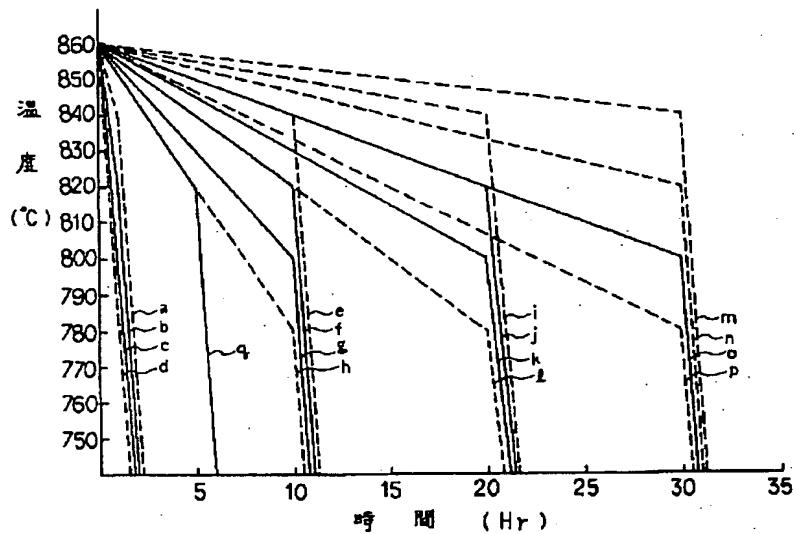
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 小林 偵一
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 佐藤 謙一
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
 気工業株式会社大阪製作所内